Über

Umbelliferon-β-carbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Erdmann Graeger

aus Breslau

Tübingen 1900

Verlag von Franz Pietzcker.

Von der Fakultät angenommen am 7. August 1900.

Buchdruckerei G. Schnürlen in Tübingen.

Meiner lieben Mutter.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann, meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen.

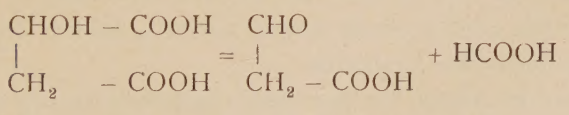
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552310_0155

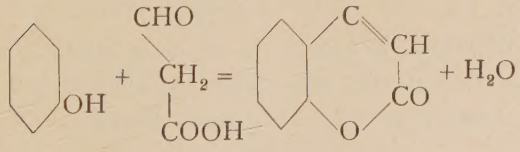
Einleitung.

Nachdem im Jahre 1869 R. Fittig[1]) das von W. H. Perkin aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid, unter dem condensierenden Einfluss von Natriumacetat, dargestellte, auch im Pflanzenreich vertretene Cumarin, als Lacton der o-Oxyzimmtsäure charakterisiert hatte, gelang es im Jahre 1884 H. v. Pechmann[2]) durch Condensation von Aepfelsäure mit Phenol, besagtes Cumarin gleichfalls darzustellen. Der Vorgang wird dadurch erklärt, dass durch den Einfluss des Condensationsmittels, in diesem Falle concentrierte Schwefelsäure, die Aepfelsäure intermediär sich spaltet in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure, welch letzterer dann mit dem Phenol sich zu Cumarin condensiert.

I



II



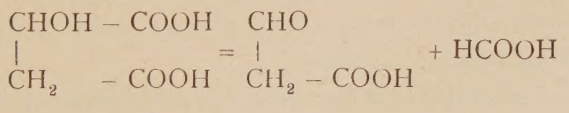
1) Ann. d. Chem. 147, 222 und 153, 358.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 429.

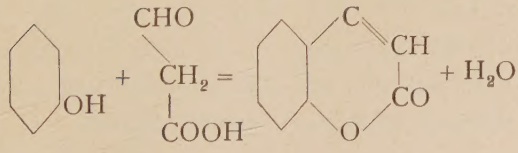
Einleitung.

Nachdem im Jahre 1869 R. Fittig[1]) das von W. H. Perkin aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid, unter dem condensierenden Einfluss von Natriumacetat, dargestellte, auch im Pflanzenreich vertretene Cumarin, als Lacton der o-Oxyzimmtsäure charakterisiert hatte, gelang es im Jahre 1884 H. v. Pechmann[2]) durch Condensation von Aepfelsäure mit Phenol, besagtes Cumarin gleichfalls darzustellen. Der Vorgang wird dadurch erklärt, dass durch den Einfluss des Condensationsmittels, in diesem Falle concentrierte Schwefelsäure, die Aepfelsäure intermediär sich spaltet in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure, welch letzterer dann mit dem Phenol sich zu Cumarin condensiert.

I



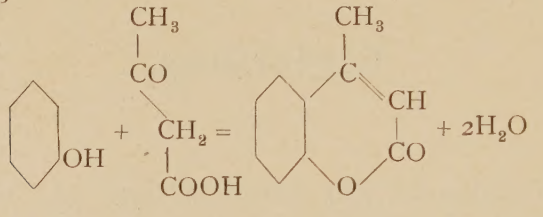
II



1) Ann. d. Chem. 147, 222 und 153, 358.

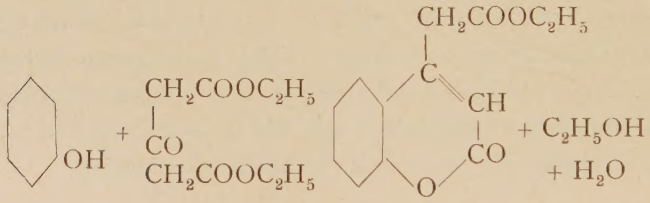
2) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 429.

In ganz ähnlicher Weise reagieren β-Ketonsäureester wie H. v. Pechmann und C. Duisberg[1]) zuerst am Acetessigester bewiesen haben. Aus Acetessigester und Phenol entsteht ein, im Lactonring β-substituiertes Cumarin nach der Gleichung



Es wurde von den Genannten ferner festgestellt, dass ausser Acetessigester auch dessen Homologe in der geschilderten Weise reagieren.

Mit Acetondicarbonsäureester wurde die Reaktion von H. v. Pechmann und Burton[2]) ausgeführt.



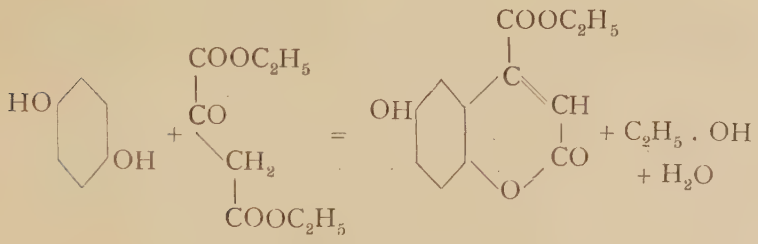
Nach einer im hiesigen Laboratorium von Herrn E. Hanke ausgeführten Untersuchung zeigen acylsubstituierte Acetessigester ein ähnliches Verhalten.

Charakteristisch für alle diese Cumarinsynthesen ist, dass sie besonders leicht und glatt, bei Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin, kurz bei allen denjenigen Phenolen verlaufen, welche zwei Hydroxylgruppen in der meta-Stellung enthalten, während andere Phenole, wie Phenol selbst und z. B. Hydrochinon nur äusserst geringe Ausbeuten liefern.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2119.
2) Ann. d. Chem. 261. 167.

Es war deshalb nicht ohne Interesse zu ermitteln, welches Verhalten ein anderer β-Ketoester, welcher in dieser Beziehung noch unvollkommen untersucht aber sonst leicht zugänglich war, nämlich der Oxalessigester zeigt.

In dieser Richtung liegt bereits eine Untersuchung von Biginelli[1]) vor, in welcher gezeigt wird, dass Oxalessigester unter den üblichen Bedingungen mit grosser Leichtigkeit mit Hydrochinon zu einem Cumarin



zusammentritt, also gerade mit demjenigen Phenol, welches mit Acetessigester und den anderen oben genannten β-Ketoestern nur schwierig condensiert werden kann.

Gegenstand vorliegender Untersuchung war es, das Verhalten des Oxalessigesters gegen Resorcin zu ermitteln.

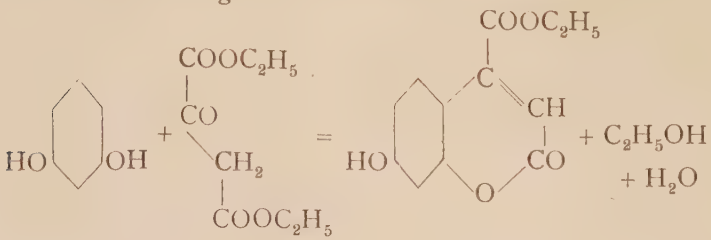
1) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 R., 589 und 29 R. 115 Gazz. chim. 24, II 281.

Theoretischer Teil.

Als Condensationsmittel bei der Cumarinsynthese aus Acetessigester und Phenolen bewähren sich in der Regel concentrierte Schwefelsäure, für sich oder in Eisessiglösung, Natriumalcoholat oder alcoholische Chlorzinklösung, bei den Synthesen mit Resorcin und anderen Phenolen der meta-Reihe hat man in der Regel die freie Wahl zwischen den genannten Substanzen. Nicht so beim Oxalessigester. Dieser zeigt Resorcin und Hydrochinon gegenüber ein vom Acetessigester ganz abweichendes Verhalten.

Während derselbe mit Hydrochinon, wie schon oben angedeutet, unter dem Einfluss von concentrierter Schwefelsäure leicht zu einem Cumarin condensiert werden kann, liefert er unter denselben Bedingungen mit Resorcin zusammengebracht geringe Mengen gelber Flocken, die nach der Trennung von der Flüssigkeit oder auch bei längerem Stehen mit derselben sich in ein klebriges Harz verwandeln, aus welchem ich keine charakterisierbaren Körper gewinnen konnte.

Lässt man jedoch Oxalessigester und Resorcin in Gegenwart von Natriumaethylat auf einander einwirken, so entsteht nach der Gleichung:

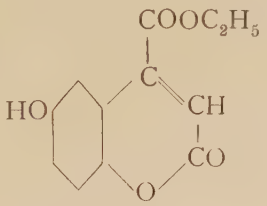


also nach demselben Mechanismus, der bei allen ähnlichen Cumarinsynthesen sich abspielt, der Ester eines im Cumarinring β-carboxylierten Umbelliferons.

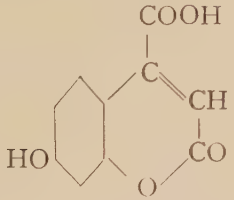
In geringen Mengen tritt als Nebenprodukt ein alizarinroter Körper auf, der im experimentellen Teil beschrieben wird.

Die meisten bisher beschriebenen synthetisch dargestellten Cumarine sind farblose oder kaum gefärbte Körper, diejenigen welche sich von Resorcin und anderen meta-Dioxybenzolen ableiten, zeigen in alkalischer, alkoholischer oder schwefelsaurer Lösung intensiv blaue Fluorescenz.

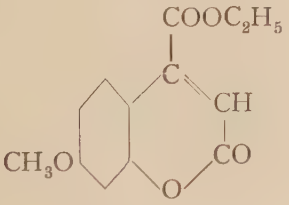
Der Umbelliferon β-carbonsäureester ist intensiv gelb gefärbt, eine Eigenschaft, die er mit dem von Biginelli aus Hydrochinon erhaltenen analogen Körper



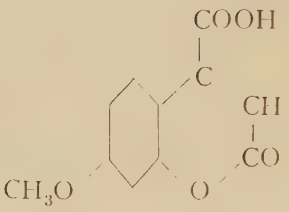
teilt. Die gelbe, häufig grünstichige Färbung bleibt erhalten in der entsprechenden Umbelliferon β-carbonsäure



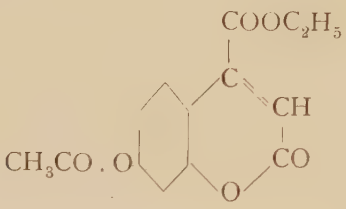
sowie in den Methylaethern des Esters



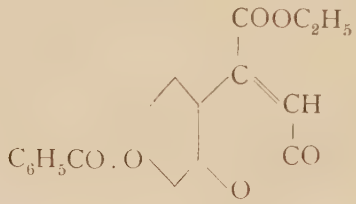
und der Säure



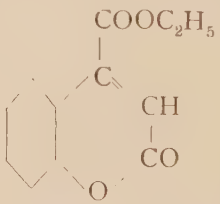
aber verschwindet im Acetyl-



und Benzoylderivat



der beiden Verbindungen. Es kann hinzugefügt werden, dass der von Herrn v. Krafft im hiesigen Laboratorium durch Condensation von Phenol mit Oxalessigester hergestellte Cumarin-β-carbonsäureester.



ebenfalls farblos ist.

Ein Blick auf obige Formeln macht es wahrscheinlich, dass die Ursache der gelben Färbung durch das gleichzeitige Vorhandensein der Gruppe

$$COOH–CH = CH–CO–$$

und dem Phenolhydroxyl hervorgerufen wird, womit allerdings die gelbe Färbung des Anisols im Widerspruch steht.

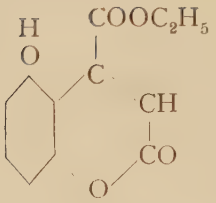
Das Umbelliferon ist bekanntlich ausgezeichnet durch die blaue Fluorescenz, welche seine Lösungen in indifferenten Solventien und namentlich in Alcalien zeigen. Die Lösungen der Umbelliferoncarbonsäure und ihrer Abkömmlinge in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln fluorescieren ebenfalls schwach blau, die alkalischen Lösungen zeigen dagegen unerwarteter Weise diese Erscheinung nicht. Die Umbelliferoncarbonsäure äussert überhaupt ein merkwürdiges Verhalten gegen Alcalien. Die Lösung in sehr wenig Soda oder Natronlauge ist orange bis braun gefärbt, mit mehr Alcali wird sie gelb. Lässt man sie einige Zeit stehen, so nimmt sie allmählich hellgrüne Fluorescenz an. Es erinnert diese Erscheinung an das Cumarin, dessen alkalische Lösungen auch erst nach einiger Zeit fluorescieren, was bekanntlich auf die Umwandlung der cumarinin die cumarsauren Salze zurückgeführt wird. Es ist daher wahrscheinlich, dass die fluorescierenden Lösungen der Umbelliferoncarbonsäure einem analogen Vorgang ihre Entstehung verdanken.

Bevor auf diesen Punkt näher eingegangen wird, mögen einige Bemerkungen Platz finden über die

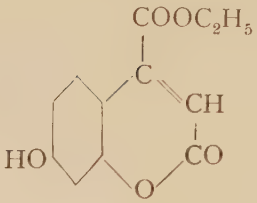
Stellung der Hydroxylgruppe.

Die Bildung eines Cumarins aus Resorcin und Oxalessigester kann in zweierlei Weise stattfinden, indem letzterer entweder zwischen den beiden Hydroxylgruppen oder in Ortho-Parastellung in den Benzolring eingreift.

Dem gebildeten Cumarin kommt dann entweder die Formel:

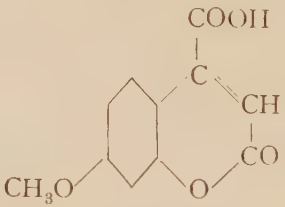


oder die Formel

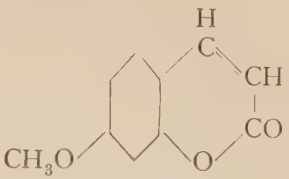


zu.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass die Verbindung nach der zweiten der obigen Formeln zusammengesetzt ist. Es gelang zwar nicht, ebensowenig wie Biginelli bei der isomeren Verbindung, die Oxycumarincarbonsäure zum Oxycumarin abzubauen, wohl aber entstand bei der Destillation des Silbersalzes der Methoxycumarinsäure

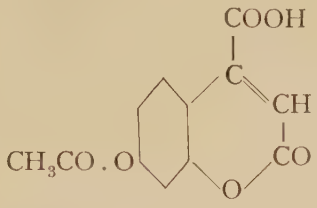


der bekannte Methyläther des Umbelliferons

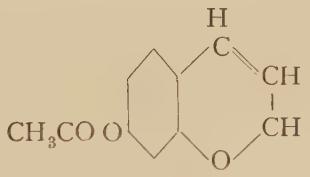


so dass auch der Carbonsäure Umbelliferonstellung zukommen muss.

Im Einklang damit steht, dass die Acetylumbelliferon-carbonsäure

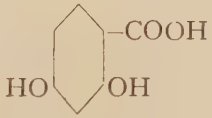


bei derselben Behandlung das bekannte Acetylumbelliferon



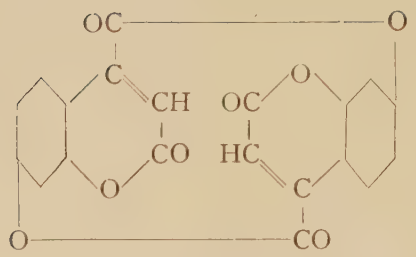
liefert.

Die Umbelliferonstellung der beiden Hydroxyle wurde ferner noch dadurch bewiesen, dass die Substanz in der Natronschmelze zu 1.2.4-Resorcylsäure



abgebaut werden kann.

Die oben erwähnte Acetylverbindung zeigt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ein merkwürdiges Verhalten, sie spaltet Essigsäure ab und geht in ein unschmelzbares und in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Produkt über; von Alkalien wird es dagegen leicht aufgenommen, beim Ansäuren fällt Umbelliferon-β-carbonsäure aus. Da die Verbindung nicht analysiert werden konnte, dürfte nur die Vermutung geäussert werden, dass sie ein compliciertes mindestens dimoleculares Anhydrid der Umbelliferon-β-carbonsäure etwa von der Formel



ist.

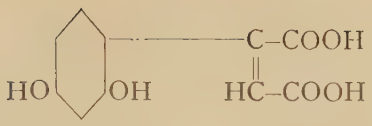
Umbellcarbonsäure.

Cumarin geht bekanntlich mit Alcalien durch Sprengung des Lactonringes unter Wasseraufnahme in Cumarinsäure über, welche sich weiterhin in Cumarsäure umlagern kann. Diese beiden Säuren bilden nach der heutigen Auffassung die (cis-) und die (trans-) Form

der ortho-Oxyzimmtsäure.

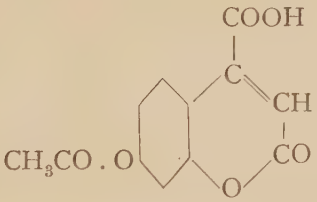
Dieses nämliche Verhalten zeigen, soweit bekannt, alle substituierten Cumarine und die Umbelliferoncarbonsäure ist in dieser Beziehung keine Ausnahme. Durch Kochen mit Alcalien oder Baryumhydroxyd wird sie in Salze einer zweibasischen Säure übergeführt, welche entweder die, der Cumarinsäure entsprechende Carboxylumbelliferonsäure (Resorcylfumarsäure)

oder die der Cumarsäure entsprechende Umbellcarbonsäure (Resorcylmaleïnsäure)



sein muss.

Die alcalischen Lösungen der Cumarsäure fluorescieren hellgrün bis blau. Die alcalische Lösung der vorliegenden Säure besitzt keine Fluorescenz, woraus folgt, dass sie die nach der ersten Formel zusammengesetzte Cumarinsäure und nicht die Cumarsäure ist. Erst bei längerem Stehen in der Kälte stellt sich die Fluorescenz ein, wahrscheinlich hervorgerufen durch die Umlagerung in Cumarsäure. Bemerkenswert ist, dass die Fluorescenzerscheinung durch Kochen mit Alcalien nicht hervorgerufen wird. Die Isolierung der Cumarsäure in grösseren Mengen ist nicht gelungen. Erwärmt man die Säure vorsichtig mit Essigsäureanhydrid, so wird der Lactonring nicht wieder geschlossen unter Bildung von Monoacetyl-Umbelliferoncarbonsäure



sondern es entsteht unter Umlagerung eine Verbindung, welche wohl als Diacetyl-Resorcyl-Maleïnsäureanhydrid

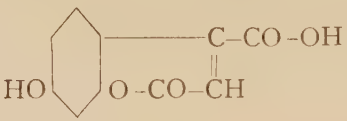
aufgefasst werden darf.

Es mag hinzugefügt werden, dass es nicht gelungen ist, den Umbelliferoncarbonsäureester durch Behandeln mit 3 Atomen Natrium und der entsprechenden Menge Jodalkyl in den Ester der Dialkyl-Umbelliferon- oder Umbellsäure überzuführen.

Verhalten gegen Brom.

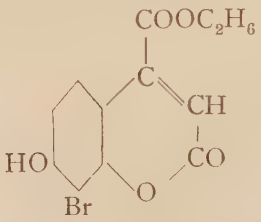
Cumarin und die Oxycumarine, sowie die β-Methylderivate werden durch Brom in Bromderivate übergeführt, welche durch Addition zweier Bromatome an den Cumarinring, oder durch Addition und gleichzeitige Substitution in dem Benzolkern entstanden sind.

Durch den Eintritt der Carboxylgruppe in den Lactonring, wie es der Fall ist bei der Umbelliferoncarbonsäure, scheint die Additionsfähigkeit für Brom erschwert oder aufgehoben zu werden, was daraus hervorgeht, dass diese Säure Brom nicht addiert, sondern nur als Substituent in den Benzolring aufnimmt. Dieses Verhalten kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass in der Umbelliferoncarbonsäure die beiden Carbonyle die Fumarsäurestellung



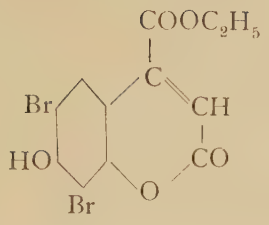
einnehmen und dass die Fumarsäure selbst nur äusserst schwierig Brom addiert.

Weiter unten werden ein Mono- und ein Di-Bromsubstitutionsprodukt beschrieben werden, welche unter der Voraussetzung, dass Brom die nämlichen Wasserstoff-Atome substituiert, wie die NO_2-Gruppe,[1]) die Formeln



1) Obermiller, Inaug.-Dissert. „Über einige Abkömmlinge des β-Methylumbelliferon". Tübingen 1900.

und

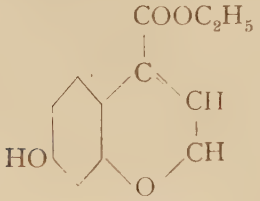


besitzen.

Auch durch Einwirkung von überschüssigem Brom entstand kein Bromadditionsprodukt.

Experimenteller Teil.

Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester.



25 gr gepulvertes Resorcin werden mit 30 gr Oxalessigester und 15 gr absolutem Alcohol übergossen und dazu allmählich die Auflösung von 3,6 Natrium, in 50 ccm Alcohol hinzugefügt, wobei starke Temperaturerhöhungen vermieden werden sollen. Dann wird auf dem Wasserbad $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden erwärmt, worauf sich die Natriumverbindung des Umbelliferons allmählich als dicker roter Brei abscheidet. Nach dem Abkühlen wird das ganze Reactionsprodukt in einen geringen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure eingetragen, wodurch das Umbelliferon in gelben Flocken ausfällt. Zur Reinigung wird es aus verdünnten Alcohol oder heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 18 bis 20 gr.

Aus Alcohol krystallisiert die Verbindung in gelben Prismen von schwach grüner Fluorescenz. Aus Wasser scheiden sich ebenfalls gelbe grünstichige Nadeln ab. Schmelzpunkt 153 bis 154°.

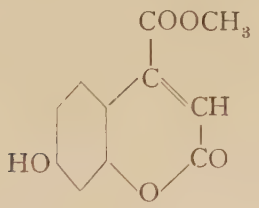
Die Verbindung ist leicht löslich in Alcohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Chloroform und heissem

Wasser. Von Alcalien und kohlensauren Alcalien wird sie mit rotbrauner Farbe aufgenommen, die mit ersteren augenblicklich, mit letzteren nach kurzer Zeit in Gelb übergeht, wobei Verseifung eintritt.

I 0,222 Substanz gaben 0,494 CO_2 und 0,094 H_2O
II 0,2585 Substanz gaben 0,5755 CO_2 und 0,108 H_2O
III 0,1634 Substanz gaben 0,365 CO_2 und 0,068 H_2O

Berechnet für	Gefunden		
$C_{12}H_{10}O_5$ (234)	I	II	III
C 61,5	60,6	60,7	60,9
H 4,2	4,7	4,6	4,65

Umbelliferon-β-carbonsäuremethylester.



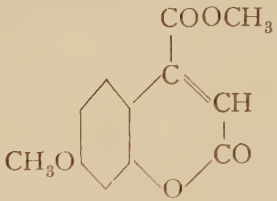
Diese Verbindung entsteht auch aus dem Oxalessigsäureaethylester, wenn derselbe nach der oben gegebenen Vorschrift mit Resorcin und Natriummethylat behandelt wird. Der Methylester ist der vorstehend beschriebenen Verbindung ausserordentlich ähnlich.

Schmelzpunkt 176 bis 177°.

0,207 Substanz gaben 0,454 CO_2 und 0,0705 H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_{11}H_8O_5$ (220)	
C 60,0	59,83
H 3,63	3,81

Umbelliferon-Methyläther-β-carbonsäuremethylester.



5 gr Umbelliferon-β-carbonsäuremethylester werden nach dem Auflösen in wenig Methylalcohol mit 10 gr einer Natriummethylatlösung, welche 1 gr Natrium — entsprechend zwei Molekülen — enthält und 5 gr Jodmethyl übergossen; darauf am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alcalischen Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt, was nach 2 bis 3 Stunden eintrifft. Alsdann wird das überschüssige Jodmethyl samt dem Alcohol abdestilliert und das abgekühlte Reaktionsgemisch mit Wasser übergossen. Es scheidet sich der Methyläther beim Schütteln als gelbe flockige Masse ab. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol erhält man kleine citronengelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 115°.

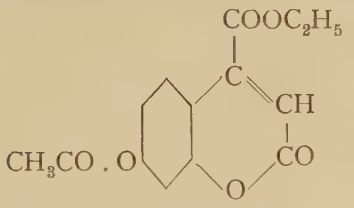
Dieselben sind leicht löslich, ausser in Alcohol, in Aceton, Benzol und Eisessig.

Die verdünnte Benzol- oder Acetonlösung fluoresciert blau, die alkoholische gelbgrün. Unlöslich in kalten Alcalien, beim Erwärmen leicht verseift.

I 0,216 Substanz gaben 0,484 CO_2 und 0,0855 H_2O
II 0,111 Substanz gaben 0,25 CO_2 und 0,04 H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$ (234)		Gefunden I	II
C	61,5	61,13	61,44
H	4,2	4,42	4,7

Acetyl-umbelliferon-β-carbonsäureaethylester.



5 gr Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester werden mit 3 gr wasserfreiem Natriumacetat und 15 gr. Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang gekocht. Das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen in Wasser gegossen, scheidet sich alsbald als grauweisse Masse aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol weisse glänzende verfilzte Nadeln von Schmelzpunkt 118 bis 119° giebt.

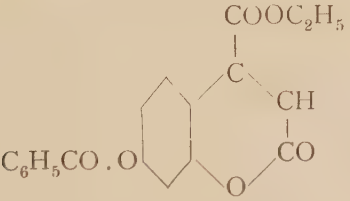
Das Acetat ist löslich in Alcohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, nicht in kaltem Ätz- und kohlensaurem Alcali

In verdünnter Eisessiglösung fluoresciert es blau. Beim Destillieren ist es zum grössten Teil unzersetzt flüchtig.

I 0,141 Substanz gaben 0,3145 CO_2 und 0,0585 H_2O
II 0,1685 Substanz gaben 0,3755 CO_2 und 0,0695 H_2O

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{12}O_6$ (276)	I	II
C 60,87	60,63	60,79
H 4,34	4,64	4,61

Benzoyl-Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester.



Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester wird in Chloroform mit Zuhilfenahme einer kleinen Menge Alcohol gelöst, zu der

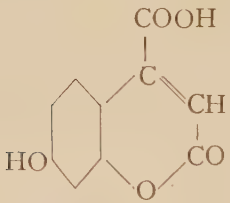
Lösung ein Überschuss von frisch geglühtem Kaliumcarbonat gegeben und etwas mehr als ein Molekül Benzoylchlorid zugetröpfelt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wurde das Ganze in einer Schale zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit warmem Wasser gut ausgewaschen. Hierauf wird aus verdünntem Alcohol umkrystallisiert. Das Benzoylproduct stellt rein weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 118°.

Dasselbe löst sich leicht in Alcohol, Aceton und Eisessig, ist unlöslich in Wasser und kalten Alcalien.

0,186 Substanz gaben 0,459 CO_2 und 0,075 H_2O

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_6$ (338)		Gefunden
C	67,45	67,32
H	4,14	4,51

Umbelliferon-β-carbonsäure.



Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester wird in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst. Die Verseifung ist nach kurzer Zeit beendet, wenn die anfangs dunkelorange gefärbte, das Kaliumsalz des Esters enthaltende Flüssigkeit gelb geworden ist. Alsdann wird mit einem geringen Überschuss verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich die neue Verbindung abscheidet, indem das Ganze bald zu einem blassgelben Krystallbrei erstarrt. Zur Reinigung wird nach dem Absaugen aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die so erhaltene Umbelliferon-β-carbonsäure bildet hellgelbe feine Nadeln oder ebenso gefärbte Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 247 bis 248°, welche häufig gleichzeitig auftreten. Leicht löslich in lauwarmem Wasser, in Alcohol, ebenso frisch gefällt in Aether. In Alcalien und kohlensauren Alcalien geht sie mit rotgelber Farbe, die rasch in Gelb umschlägt, in Lösung. Nach einiger Zeit nimmt die Lösung hellgrüne Fluorescenz an. Mit Soda neutralisiert giebt sie auf Zusatz von Silbernitrat ein ziegelrotes leicht zersetzliches Silbersalz.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser treten wie oben erwähnt zwei verschiedene Krystallformen auf, die längeren feinen Nadeln mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser, zumeist aus der Auflösung in lauwarmem Wasser, und die kleinen Warzen, mit zwei Molekülen Krystallwasser, fast ausschliesslich aus einer solchen in kochendem Wasser.

0,457 der lufttrockenen nadelförmigen Säure verlor bei 110° 0,0517 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O 11,59	11,31

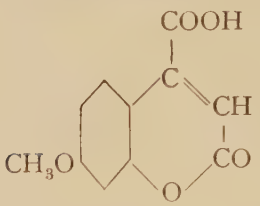
0,133 der lufttrockenen warzenförmigen Säure verlor bei 110° 0,0194 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_6O_5 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 14,87	14,65

0,2405 bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,512 CO_2 und 0,060 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_6O_5$ (206)	Gefunden
C 58,12	58,07
H 2,91	3,07

Umbelliferon-Methyläther-β-carbonsäure.



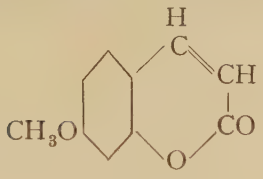
Man erhält diese Säure durch Verseifung des oben beschriebenen zugehörigen Methylesters mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung. Dieselbe erfolgt durch Stehenlassen in der Kälte, schneller noch durch Erwärmen, schon nach kurzer Zeit. Auf nachheriges Ansäuren fällt das Produkt in gelben Flocken aus. Dieselben geben nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder verdünntem Alcohol kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 219°.

Dieselben sind auch löslich in Aceton und Eisessig. Ebenso in Alcalien und kohlensauren Alcalien in letzterem unter Aufschäumen. Nach einiger Zeit nehmen diese Lösungen grüne Fluorescenz an. Mit Soda neutralisiert giebt die Säure auf Zusatz von Silbernitrat ein hellgelbes Silbersalz, welches ziemlich haltbar ist und erst nach längerem Kochen mit Wasser sich schwärzt. Schmilzt man die Säure mit der 3—4-fachen Menge Ätznatron und wenig Wasser bis die Schmelze farblos geworden ist, so krystallisiert aus der angesäuerten Lösung die bekannte 1.2.4 Resorcylsäure in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 206° aus.

I. 0,196 Substanz gaben 0,4293 CO_2 und 0,072 H_2O
II. 0,2395 Substanz gaben 0,525 CO_2 und 0,0835 H_2O

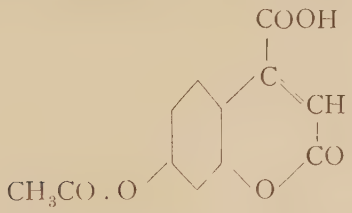
Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}H_8O_5$ (220)	I	II
C 60 0	59,74	59,81
H 3,63	4,12	3,9

Umbelliferon-Methyläther.



Durch Erhitzen der eben erwähnten Säure konnte glatte Kohlendioxydabspaltung nicht erzielt werden. Erhitzt man dagegen ihr Silbersalz in kleinen Portionen, so erhält man ein öliges Destillat, welches beim Erkalten fest wird. Dieses erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser als der schon bekannte Umbelliferonmethyläther, kleine weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 117—118°. Sie lösen sich leicht in Alcohol, schwerer in heissem Wasser, nicht in Soda und Natronlauge. Die Lösung in concentrierter Schwefelsäure zeigt stark blaue Fluorescenz, die Krystalle riechen namentlich beim Erwärmen schwach cumarinartig.

Acethylumbelliferon-β-carbonsäure.



5 gr Umbelliferon-β-carbonsäure werden mit 3 gr wasserfreiem Natriumacetat und 15 gr Acetanhydrid etwa 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, dass sich das Natriumsalz der neuen Verbindung in weissen kleinen Krystallen abscheidet. Alsdann wird das ganze Reaktionsprodukt abgekühlt und mit 100 ccm Wasser übergossen. Es entsteht eine klare Lösung des Natriumsalzes, welche erst auf Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefel-

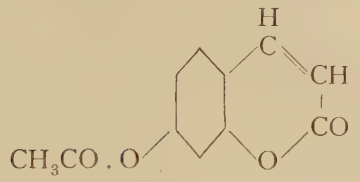
säure die Acet-Umbelliferon-β-carbonsäure fallen lässt; das Ganze erstarrt alsdann zu einem dünnen Brei von feinen Krystallnädelchen. Durch Umkrystallisieren der letzteren aus heissem Wasser erhält man längere schwach gelblich gefärbte seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 193°.

Diese Säure ist leicht löslich in Alcohol, Aether und heissem Wasser, ebenso in Soda und Natronlauge und in Natriumacetatlösung. Mit letzterer bildet sich auch in der Kälte sofort das Natriumsalz der Acet-Umbelliferon-β-carbonsäure, aus welchem Verhalten man auf eine stärkere Säure als Essigsäure schliessen kann. Durch Versetzen der obigen Lösung mit Bleiacetat oder Silbernitrat erhält man das aus heissem Wasser schön weiss krystallisierende Bleisalz bezw. das ebenso gefärbte und gleichfalls krystallisierende Silbersalz. Beim Erhitzen der trocknen Säure über ihren Schmelzpunkt tritt bei circa 250° unter Aufschäumen Essigsäureabspaltung ein. Die ganze Masse erstarrt alsdann zu einem festen gelblichen Kuchen, der weiter unschmelzbar ist und sich in keinem Lösungsmittel löste. Mit Soda jedoch wird er allmählich, schneller beim Erwärmen mit rotbrauner Farbe in Lösung gebracht, aus welcher man auf Salz- oder Schwefelsäure-Zusatz Umbelliferon-β-carbonsäure erhält.

I. 0,1455 Substanz gaben 0,307 CO_2 und 0,045 H_2O
II. 0,224 „ „ 0,4755 CO_2 „ 0,0695 H_2O
III 0,197 „ „ 0,4175 CO_2 „ 0,06 H_2O

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{12}H_8O_6$ (248)	I	II	III
C 58.07	57,55	57,6	57,82
H 3,22	3,46	3,47	3,41

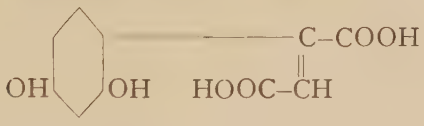
Acetyl-Umbelliferon.



Durch Erhitzen des nach obigem Verfahren dargestellten Silbersalzes der Acetyl-Umbelliferon-β-carbonsäure, in kleinen Portionen im Reagensglas, erhält man als Destillat Acetyl-Umbelliferon in bald erstarrenden Tröpfchen, welche nach dem Auflösen in verdünntem heissem Alcohol beim Erkalten sehr leichte Krystallnadeln bilden vom Schmelzpunkt 140°.

Dieselben sind auch löslich in heissem Wasser nicht in kalter Soda oder Natronlauge, die wässrige Lösung fluoresciert blau.

Resorcylfumarsäure (β-Carboxylumbelliferonsäure).



5 gr Umbelliferon-β-carbonsäure werden in 100 ccm heissem Wasser gelöst und darauf 4 gr Baryumhydroxyd zugegeben, alsdann bis zum Sieden erhitzt und nochmals unter fortwährendem Umschwenken allmählich weitere 4 gr Baryumhydroxyd zugefügt. Es tritt alsbald beim weiteren Kochen Abscheidung des gebildeten schwefelgelben Baryumsalzes der Umbellsäure ein, welche erst nach längerem Kochen vollständig ist. Dann wird dasselbe sogleich von der heissen Mutterlauge abgesaugt. Es bildet oft mikroskopisch kleine Krystalle, ist aber meistens amorph. Darauf rührt man das auf einem Thonteller getrocknete Baryumsalz mit Wasser zu einem dünnen Brei an und versetzt solange mit concentrierter Salzsäure bis reichliche Abscheidung von Baryumchlorid erfolgt; das

letztere wird sofort abgesaugt. Beim Eintragen der Salzsäure ist grosse Temperaturerhöhung durch Kühlen zu vermeiden. Aus dem Filtrat scheiden sich nach kurzer Zeit goldgelbe Krystallblättchen der Säure aus, welche man nach zwei bis dreistündigem Stehen von der Mutterlauge abfiltriert. Mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen sind dieselben rein; lufttrocken schmelzen sie ungenau bei 90 bis 95° und nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei 187 bis 188° Ausbeute 1,5 bis 1,7 gr.

Die Säure ist in warmem Wasser leicht löslich, verharzt aber in diesem, ebenso löst Alcohol; aus der ätherischen Lösung ist sie mit Ligroin fällbar. Die Krystalle aus letzterer enthalten Krystalläther und verwittern sehr leicht an der Luft.

Von sehr wenig Soda oder Natronlauge wird sie mit braunroter, von mehr mit hellgelber Farbe aufgenommen. Diese Lösungen nehmen beim Stehen grüne Fluorescenz an.

Die alcoholische Lösung wird durch Ferrichloridlösung gelbrot, verschieden von der Resorcinreaktion gefärbt.

Mit Silbernitrat tritt baldige Schwärzung des zuerst entstandenen orangeroten Niederschlages ein.

I 0,158 auf dem Wasserbade getrockneter Substanz gaben 0,3075 CO_2 und 0,054 H_2O

II 0,185 ebenso behandelt gaben 0,3635 CO_2 und 0,068 H_2O

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_8O_6$ (224)	I	II
C 53,57	53,1	53,59
H 3,57	3,8	4,1

Diacetyl-Resorcyl-Maleïnsäureanhydrid.

3 gr Umbell-β-carbonsäure werden mit 1,5 gr entwässertem Natriumacetat und 10 gr Acetanhydrid bis zur Lösung

ganz schwach erwärmt; bei zu starkem Erwärmen tritt leicht Rotfärbung des Reactionsgemisches auf, welche zu vermeiden ist, alsdann wird unter öfterem Umschwenken noch einige Zeit stehen gelassen. Zu der gut abgekühlten Mischung werden sodann 50 ccm Wasser gegeben und gut durchgeschüttelt. Es bilden sich dabei grünliche amorphe Klümpchen, welche nach dem Absaugen auf einem Thonteller gut getrocknet werden. Durch Lösen derselben in warmem Benzol und Ausfällen mit Ligroin erhält man rein weisse sehr leichte Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122°.

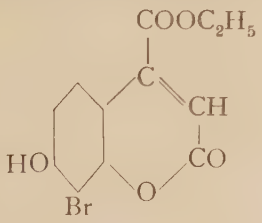
Dieselben sind leicht löslich in Benzol und absolutem Alcohol, schwer im Aether und Ligroin. Aus der Lösung in wenig warmem Alcohol krystallisiert die Substanz beim Abkühlen aus, aber nicht mehr nach längerem Kochen. Von heissem Wasser wird sie allmählich, von kaltem nach mehrtägigem Stehen gelöst; diese Lösung trocknete auf dem Uhrglas zu einem Firniss ein.

Mit Natronlauge oder Soda tritt bald Gelbfärbung der Lösung ein, beim Stehen grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen destilliert die Verbindung in geringen Mengen unzersetzt.

0,127 Substanz gaben 0,2675 CO_2 und 0,43 H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_7$ (290)	Gefunden
C 57,9	57,46
H 3,44	3,78

3-Brom-Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester.



5 gr Umbelliferon-β-carbonsäure-Aethylester werden in 50 gr Chloroform unter Erwärmen gelöst und nach dem Ab-

kühlen mit 3,3 gr Brom — = 2 Atomen — mit etwas Chloroform verdünnt, versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Bromderivat schon in kleinen Krystallen aus, während Bromwasserstoff entweicht. Nach halbstündigem Stehen unter öfterem Umschwenken, wird das Chloroform, von dem zu einem dicken gelben Krystallbrei erstarrten Reactionsproduct, durch einen Luftstrom, mittelst der Saugpumpe, entfernt, das Ganze darauf aus heissem Alcohol oder Aceton umkrystallisiert; man erhält so goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 203—204°.

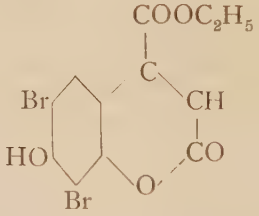
Dieselben sind löslich in Aceton, Alcohol und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform.

Von Alcalien und kohlensauren Alcalien werden sie mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

0,1805 Substanz gaben 0,1085 Ag Br

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_9O_5Br$ (313)	
Br 25,23	25,51

3-5-Dibrom-Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester.



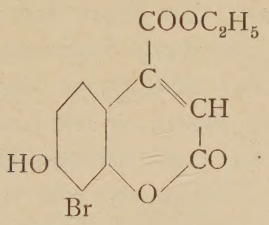
5 gr Umbelliferon-β-carbonsäure-Aethylester werden in der eben erwähnten Weise aber mit 7 gr Brom in Chloroformlösung behandelt und etwa 3 Stunden stehen gelassen. Das ebenso vom Chloroform getrennte Rohproduct besteht zum grössten Teil aus Di-bromderivat, kleinere Mengen des Monosubstitutionsproductes werden daraus durch Ausziehen mit heissem Alcohol entfernt. Das zurückbleibende wird aus heissem Benzol umkrystallisiert, aus welchem es beim Erkalten in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 216° ausfällt.

Dieselben sind unlöslich in Alcohol, löslich in Benzol und Eisessig, ebenso in Soda und Natronlauge mit rotbrauner Farbe.

0,2625 Substanz gaben 0,2505 Ag Br

Berechnet für $C_{12}H_8O_5Br_2$ (392)	Gefunden
Br. 40,82	40,55

3-Brom-Umbelliferon-β-carbonsäure.



3 gr 3 Brom-Umbelliferon-β-carbonsäure-Aethylester, werden in die berechnete Menge 20% alcoholische Kalilauge eingetragen. Der Alcohol sodann abgedampft, das Reactionsgemisch mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure im geringen Überschuss versetzt. Nach einiger Zeit fällt die Säure als hellgelbe Flocken aus. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol zeigt sie den Schmelzpunkt 262° und bildet hellgelbe Nadeln.

Sie ist löslich in Alcohol und Eisessig, sehr schwer in heissem Wasser.

Von Soda und Natronlauge wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

0,2357 Substanz gaben 0,361 CO_2 und 0,044 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_5O_5Br$ (285)	Gefunden
C 41,15	41,4
H 1,75	2,07

Rotes Nebenprodukt.

Bei der Condensation von Oxalessigester mit Resorcin entstand bei zu langem Erhitzen oft ein Nebenproduct, welches durch seine rote Farbe das Rohproduct des anfangs erwähnten Umbelliferon-β-carbonsäureesters rotbraun färbte. Zur Abscheidung wurde das Ganze in heissem Wasser gelöst, wobei der Ester aufgenommen, das Nebenproduct aber als ziegelrote, sehr leichte kleine Blättchen abfiltriert werden konnten. Dieselben wurden von dem Filter durch verdünnte Natronlauge abgewaschen und durch Säurezusatz wieder abgeschieden. Darauf von der Mutterlauge durch Absaugen durch Asbestwolle getrennt, wurden sie mit samt der letzteren, nach dem Trocknen an der Luft zwischen Uhrgläsern sublimiert. Es entstanden dabei alizarinrote sehr leichte Nadeln. Beim Erhitzen gegen 300° werden diese gelb, eine Erscheinung, die an das Verhalten des Jodquecksilbers erinnert. Bei 300° ist die Substanz noch nicht geschmolzen. Führt man den Versuch in geschlossenen Schmelzröhrchen aus, so bekleidet sich dieses mit violettem Anflug. In Soda und Natronlauge werden die Krystalle mit anfangs roter bald in gelb übergehender Farbe aufgenommen; verdünnte Schwefelsäure entfärbt vollständig. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen allmählich, schneller in der Wärme die ursprüngliche Substanz in orangefarbigen Flocken wieder ab. Die Lösungen in Alcohol und Benzol zeigen stark moosgrüne Fluorescenz, welche in ersterem auf Zusatz von etwas Wasser sofort verschwindet. Leider waren die erhaltenen Quantitäten dieser Substanz so gering, dass eine Untersuchung bis jetzt nicht möglich war.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
Theoretischer Teil	10
Condensationsmethode	10
Farbe des Productes	11
Stellung der Hydroxylgruppe	13
Umbell-β-carbonsäure	16
Verhalten gegen Brom	18
Experimenteller Teil	20
Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester	20
Umbelliferon-β-carbonsäuremethylester	21
Umbelliferon-Methyläther-β-carbonsäuremethylester	22
Acetyl-Umbelliferon-β-carbonsäureethylester	23
Benzoyl-Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester	23
Umbelliferon-β-carbonsäure	24
Umbelliferon-Methylaether-β-carbonsäure	26
Umbelliferon-Methylaether	27
Acethyl-Umbelliferon-β-carbonsäure	27
Acetyl-Umbelliferon	29
Resorcyl-fumarsäure	29
Diacetyl-Resorcyl-Maleïnsäureanhydrid	30
3-Brom Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester	31
3 – 5-Dibrom-Umbelliferon-β-carbonsäureaethylester	32
3-Brom-Umbelliferon-β-carbonsäure	33
Nebenproduct	34